

PAT-NO: JP404349109A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04349109 A

TITLE: AQUEOUS HYDROGEN PEROXIDE SOLUTION  
AND METHOD FOR STABILIZING SAME

PUBN-DATE: December 3, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MOCHIZUKI, ATSUSHI

KATSU, SEIICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

DAINIPPON JOCHUGIKU CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP03149750

APPL-DATE: May 24, 1991

INT-CL (IPC): C01B015/037

US-CL-CURRENT:

ABSTRACT:

PURPOSE: To use hydrogen peroxide stabilized under slightly conditions as a principal component.

CONSTITUTION: A stabilized aq. hydrogen peroxide soln. contains 1.0-6.0wt.% hydrogen peroxide and 0.1-2.0wt.% mixture of one or more kinds of aminocarboxylates with acetophosphonate as a stabilizing agent. The aminocarboxylates are selected from among diethylenetriamine-pentaacetate, triethylenetetraminehexaacetate, ethylenediaminetetra-acetate, pyridine-2,6-dicarboxylate and diaminopropanoltetraacetate. The acetophosphonate is the

acylated product of phosphorous acid.

COPYRIGHT: (C) 1992, JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-349109

(43) 公開日 平成4年(1992)12月3日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 1 B 15/037

識別記号

庁内整理番号

E 7305-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-149750

(22) 出願日 平成3年(1991)5月24日

(71) 出願人 000207584

大日本除虫菊株式会社

大阪府大阪市西区土佐堀1丁目4番11号

(72) 発明者 望月 温

千葉県千葉市黒砂台3-7-21 ハツコー

稲毛マンション211号

(72) 発明者 勝 誠一

千葉県木更津市清見台1-20-4

(74) 代理人 弁理士 林 清明

(54) 【発明の名称】 アルカリ性過酸化水素水溶液及びその安定化方法

(57) 【要約】

【目的】 弱アルカリ性条件下において安定化された過酸化水素を主成分とする。

【構成】 過酸化水素を全体量に対して1.0～6.0重量%、安定化剤として、(A) ジエチレントリアミン-5酢酸塩、トリエチレンテトラミン-6酢酸塩、エチレンジアミン-4酢酸塩、ピリジン-2,6-ジカルボン酸塩及びジアミノプロパノール-4酢酸塩から選ばれた1種または2種のアミノカルボン酸塩と(B) 亜リン酸のアシル化生成物よりなるアセトフォスホン酸塩との混合物を0.1～2.0重量%含有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 過酸化水素を全体量に対して1.0～6.0重量%、安定化剤として、(A)ジエチレントリアミン-5酢酸塩、トリエチレンテトラミン-6酢酸塩、エチレンジアミン-4酢酸塩、ピリジン-2,6-ジカルボン酸塩及びジアミノプロパノール-4酢酸塩から選ばれた1種または2種のアミノカルボン酸塩と( B) 亜リン酸のアシル化生成物よりなるアセトフォスホン酸塩との混合物を0.1～2.0重量%含有することを特徴とするアルカリ性過酸化水素水溶液。

【請求項2】 安定化剤のアセトフォスホン酸塩が1-ヒドロキシエタン-1,1-ジフォスホン酸塩である請求項1記載のアルカリ性過酸化水素水溶液。

【請求項3】 安定化剤のアミノカルボン酸塩と、安定化剤のアセトフォスホン酸との混合比が5:1～1:5である請求項1または2記載のアルカリ性過酸化水素水溶液。

【請求項4】 過酸化水素を全体量に対して1.0～6.0重量%含有するアルカリ性過酸化水素水溶液において、安定化剤として、(A)ジエチレントリアミン-5酢酸塩、トリエチレンテトラミン-6酢酸塩、エチレンジアミン-4酢酸塩、ピリジン-2,6-ジカルボン酸塩及びジアミノプロパノール-4酢酸塩から選ばれた1種または2種のアミノカルボン酸塩と( B) 亜リン酸のアシル化生成物よりなるアセトフォスホン酸塩との混合物を0.1～2.0重量%含有することを特徴とするアルカリ性過酸化水素水溶液の安定化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、液体酸素系漂白剤、さらに詳しくは弱アルカリ性条件下において安定化された過酸化水素を主成分としたアルカリ性過酸化水素水溶液、及びその安定化方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 過酸化水素水溶液は、水と酸素とに分解する傾向があり、適切な安定化方法によらない限り長期間保つことは難しい。この分解は種々の要因、例えば温度、pH、活性触媒となる遷移金属イオンの存在に依存している。従って安定化の原理的な方法の一つとして適当な金属錯化剤を加えることにより分解の軽減が可能となり、多くの錯化剤よりなる安定化剤が提案され使用されている。しかし、過酸化水素水は酸性条件下では比較的安定化が容易であるが、アルカリ性条件下において十分に安定化することが難しく、実際上は不可能であると考えられてきた。一方、過酸化水素水はその漂白効果がアルカリ性条件下において優れるため、有効な漂白効果を発揮させるためにはアルカリ条件下で使用する必要がある。そのため、従来は酸性で安定化された過酸化水素水溶液を使用する時点で、アルカリ剤と併用してアルカリ性にして使用する等の方法が取られてきた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 前述したように、過酸化水素水によって効果的な漂白効果を行うためには、アルカリ性にする必要があるであり、溶液のpHが高い程漂白効果が高い。アルカリ性条件下で過酸化水素水溶液の安定化を図る安定化剤には、例えば第2錫酸ナトリウムに代表される錫化合物、亜リン酸のアシル化生成物である1-ヒドロキシ-1,1-ジフォスホン酸に代表されるアセトフォスホン酸塩、あるいはジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸ナトリウム)に代表されるアミノメチレンホスホン酸塩が提案されている(特公昭37-7303号、特公昭59-45601号、ヨーロッパ特許第0376704号)。これらの公知の安定化剤のうち、構造が簡単で製造が比較的容易であるリン化合物のアセトフォスホン酸塩は、その安定化効果が未だ十分とはいえず、アルカリ性条件下で長期間貯蔵すると過酸化水素の分解による有効性の低下、及び容器の膨潤等の問題がみられる。また、アミノメチレンホスホン酸塩は構造が複雑で、一方、錫化合物は貯蔵中の沈澱物の析出や毒性上の問題から使用し難い。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は過酸化水素の安定化剤として既に知られている燐化合物であるアセトフォスホン酸塩とアミノカルボン酸塩とを併用することにより相乗効果によって安定化を高め、商品的に十分な貯蔵安定性を有するアルカリ性過酸化水素水溶液を提供することにある。本明細でいうアルカリ性とはpHが8以上であることを意味し、好ましくは家庭用品品質表示法で定める弱アルカリ性のpH8～11の範囲を意味する。

【0005】 この目的達成のため、本発明は安定化剤として既知の金属錯化剤であるアミノカルボン酸塩とアセトフォスホン酸塩を併用したアルカリ性過酸化水素水溶液並びにその安定化方法に係る。本発明において、過酸化水素は組成物中1.0～6.0重量%、好ましくは3.0～6.0重量%配合される。また、安定化剤として(A)ジエチレントリアミン-5酢酸塩、トリエチレンテトラミン-6酢酸塩、エチレンジアミン-4酢酸塩、ピリジン-2,6-ジカルボン酸塩及びジアミノプロパノール-4酢酸塩から選ばれた1種または2種のアミノカルボン酸塩と( B) 亜リン酸のアシル化生成物よりなるアセトフォスホン酸塩との混合物を0.1～2.0重量%、好ましくは0.4～1.6重量%配合される。

【0006】 ここで使用する(A)のアミノカルボン酸塩は、アルカリ金属、アンモニウム、置換アンモニウム、アルカリ土類金属等の陽イオンで中和されたもので、これらのなかではピリジン-2,6-ジカルボン酸塩が安定化効果の点で優れている。一方、(B)のアセトフォスホン酸塩としては、1-ヒドロキシエタン-

4

\*しい。本発明の組成物にはその他の成分として、過酸化水素水中で安定な香料、着色剤、また所望により粘性を付与する増粘剤あるいは界面活性剤等を配合することができる。

【0009】こうして得られたアルカリ性過酸化水素水溶液を食器等の台所用、便器タイル等の住居用として使用すれば、塩素ガス発生等の心配は全くなく、優れた漂白洗浄効果を得ることができる。また、本発明によれば、過酸化水素水溶液はアルカリ条件下においても安定なので、使用時に酸性条件下からアルカリ条件下に移す手間を必要とせず、極めて有用な安定化方法を提供するものである。

【実施例】以下に実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

表 1 に示す組成物の過酸化水素水溶液について、pH を約 10 の弱アルカリ性とし、試験を促進するため 40℃ の温度で安定度試験を行った。ここで、5 重量%の過酸化水素水溶液は、3.5 重量%の過酸化水素水を脱イオン水で所定濃度に希釈して使用した。また、使用した全てのアミノカルボン酸塩、及び 1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジフォスホン酸塩は水酸化ナトリウムを使用して中和したナトリウム塩を所定量配合した。水溶液の pH を約 10 に調整するために 30 重量%の水酸化ナトリウム水溶液を使用した。

【表1】

【０００８】本発明は、アルカリ性水溶液とするために適当なアルカリ剤を必須成分として使用する。アルカリ剤の種類と配合量については特に限定するものでなく、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸塩、珪酸塩、硼酸塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム等から選び所定のpHを調整する量を使用すればよい。さらに溶液のpHが8～11の範囲、特に9～10.5の範囲で安定化するようなアルカリ緩衝剤を使用することが好ま\*

## 20

【0013】安定性試験の結果を表2に示す。

【表 2】

【0014】

## 安定性試験結果

	安定化剤 (重量%)		過酸化水素濃度(重量%)(分解率)		
	アミノカルボン酸塩	アミノフォスホン酸塩	調製時	1週間後	2週間後
本発明過酸化水素水溶液	エチレンジアミン-4酢酸塩 (EDTA) 0.2	1-ヒドロキシ-1,1-ジフォスホン酸塩 (EHDP) 0.2	5.01	4.71 (6.0%)	4.41 (12.0%)
	ジエチレントリアミン-5酢酸塩 (DTPA) 0.2	1-ヒドロキシ-1,1-ジフォスホン酸塩 (EHDP) 0.2	4.98	4.62 (7.2%)	4.42 (11.3%)
	トリエチレントリアミン-6酢酸塩 (TTHA) 0.2	1-ヒドロキシ-1,1-ジフォスホン酸塩 (EHDP) 0.2	5.03	4.69 (6.8%)	4.34 (13.7%)
	ピリジン-2,6-ジカルボン酸塩 (ジピコリン酸) 0.2	1-ヒドロキシ-1,1-ジフォスホン酸塩 (EHDP) 0.2	5.03	4.80 (4.6%)	4.63 (8.0%)
	ジアミノプロパノール-4酢酸塩 (DPTA-OH) 0.2	1-ヒドロキシ-1,1-ジフォスホン酸塩 (EHDP) 0.2	5.04	4.38 (12.9%)	4.13 (18.1%)
	ジピコリン酸 0.15 EDTA 0.05	1-ヒドロキシ-1,1-ジフォスホン酸塩 (EHDP) 0.2	5.00	4.70 (6.0%)	4.55 (9.0%)
比較例	EDTA 0.2 0.4	— —	4.98 4.95	0 (100%) 0 (100%)	— —
	DTPA 0.2 0.4	— —	5.03 4.99	0 (100%) 0 (100%)	— —
	TTHA 0.2 0.4	— —	4.98 5.02	0 (100%) 0 (100%)	— —
	ジピコリン酸 0.2 0.4	— —	4.89 4.98	0 (100%) 0 (100%)	— —
	DPTA-OH 0.2 0.4	— —	5.01 5.00	0 (100%) 0 (100%)	— —
	— —	EHDP 0.2 0.4	5.03 5.05	3.83(23.9) 3.94(22.0)	0.07(98.6) 2.54(49.7)
	ニトリロ-3-プロピオン酸塩 (NTP) 0.2	EHDP 0.2	5.03	2.23 (55.7%)	0 (100%)
	ジヒドロキシエチルグリシン塩 (DHEG) 0.2	EHDP 0.2	4.98	0 (100%)	—

【0015】結果から明らかなように40℃の温度条件下では、1-ヒドロキシ-1,1-ジフォスホン酸塩にアミノカルボン酸塩のうち、エチレンジアミン-4酢酸塩、ジエチレントリアミン-5酢酸塩、トリエチレントリアミン-6酢酸塩、ピリジン-2,6-ジカルボン酸塩、ジアミノプロパノール-4酢酸塩から選ばれた化合物を配合することにより著しい相乗的な安定化効果が観察された。一方、アミノカルボン酸塩の中でも、ジヒドロキシエチルグリシン塩及びニトリロ-3-プロピオン酸塩は有効でなく、相乗効果は特定のアミノカルボン酸塩に限られることが明らかとなった。

## 【0016】実施例2

過酸化水素5重量%、界面活性剤としてアミノオキサイド1重量%、安定化剤0.1~2.5重量% (アセトフォスホン酸塩として1-ヒドロキシエタン-1,1-ジフォスホン酸塩及びアミノカルボン酸塩としてピリジン-2,6-ジカルボン酸塩を配合比1:1で併用)、30重量%の水酸化ナトリウム水溶液を用いて、溶液pHが約10の弱アルカリ性過酸化水素水溶液を調製し、試験を促進するため40℃の温度で安定性試験を行った。表3に安定性試験の結果を示す。

【0017】

【表3】

## 安定性試験結果

安 定 化 剤 配 合 量			40℃過酸化水素濃度(分解率)		
全 配 合 量	ヒドロキシエタン・フォスホン酸塩	ピリジン-2,6-ジカルボン酸塩	調 製 時	1 週 間 後	2 週 間 後
0.20%	0.20%	—	5.03%	3.83%(23.9%)	0.07%(98.6%)
0.20%	—	0.20%	4.89%	0%(100%)	—
0.10%	0.05%	0.05%	5.01%	4.37%(12.8%)	3.58%(28.5%)
0.20%	0.10%	0.10%	5.02%	4.73%(5.8%)	4.43%(11.8%)
0.40%	0.20%	0.20%	5.03%	4.80%(4.6%)	4.63%(8.0%)
0.80%	0.40%	0.40%	5.02%	4.79%(4.8%)	4.59%(8.6%)
1.60%	0.80%	0.80%	5.01%	4.71%(6.0%)	4.52%(9.8%)
2.00%	1.00%	1.00%	4.91%	4.34%(11.6%)	3.61%(28.4%)
2.40%	1.20%	1.20%	5.03%	4.08%(18.8%)	3.21%(36.2%)

【0018】結果から明らかなように、40℃の温度条件下で2週間経過した後では、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジフォスホン酸塩とピリジン-2, 6-ジカルボン酸塩との併用で全安定化剤量が0.1~2.0重量%で安定性に対して著しい効果が認められた。配合量が2.0重量%を越えると逆に安定性が低下する傾向が認められ、製造性の点からも0.1~2.0重量%で十分と考えられた。

## 【0019】実施例3

過酸化水素5重量%、界面活性剤としてアミノオキサイ\*30

## 安定性試験結果

安 定 化 剤 配 合 量			40℃過酸化水素濃度(分解率)		
全 配 合 量	ヒドロキシエタン・フォスホン酸塩	ピリジン-2,6-ジカルボン酸塩	調 製 時	1 週 間 後	2 週 間 後
0.80%	0.60%	—	4.97%	3.59%(38.4%)	2.17%(57.3%)
0.80%	0.50	0.10%	4.98%	4.79%(3.8%)	4.58%(8.0%)
0.80%	0.40%	0.20%	4.98%	4.77%(4.2%)	4.58%(8.0%)
0.80%	0.30%	0.30%	4.97%	4.79%(3.6%)	4.57%(8.0%)
0.60%	0.20%	0.40%	4.98%	4.78%(4.0%)	4.53%(9.0%)
0.60%	0.10%	0.50%	4.98%	4.54%(8.8%)	4.08%(18.1%)
0.60%	—	0.60%	調 製 中 に 分 解		

【0021】結果から明らかなように、40℃の温度条件下で2週間経過した後では、両化合物の配合比が5 : 50

\*ド1重量%、安定化剤0.6重量%(アセトフォスホン酸塩として1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジフォスホン酸塩及びアミノカルボン酸塩としてピリジン-2, 6-ジカルボン酸塩を配合比6 : 0~0 : 6の範囲で併用)、30重量%の水酸化ナトリウム水溶液を用いて溶液pHが約10の弱アルカリ性過酸化水素水溶液を調製し、試験を促進するため40℃の温度で安定性試験を行った。表4に安定性試験の結果を示す。

## 【0020】

## 【表4】

1~1 : 5の範囲で安定性に対して著しい効果が認められた。

【0022】

【発明の効果】本発明の液体酸素系漂白剤組成物、すなわちアルカリ性過酸化水素水溶液は、アルカリ条件下において貯蔵安定性に優れ、しかもこのアルカリ性過酸化水素水溶液は、他のアルカリ性洗剤やアルカリ剤と併用

することなく、直接衣料用、食器を対象とする台所用、タイル等の硬表面を対象とする住居用に使用することができ、優れた漂白洗浄効果を発揮する。また、本発明はこのような有用なアルカリ性過酸化水素水溶液の安定化方法を提供するものである。